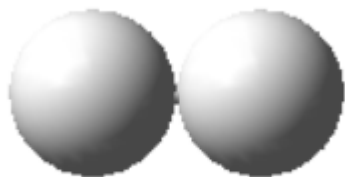
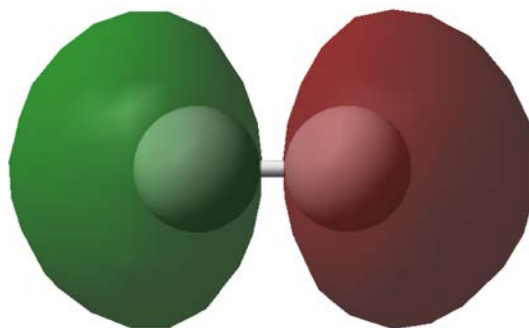


水素分子

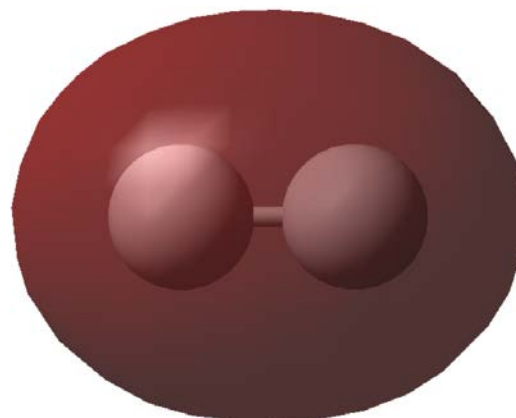
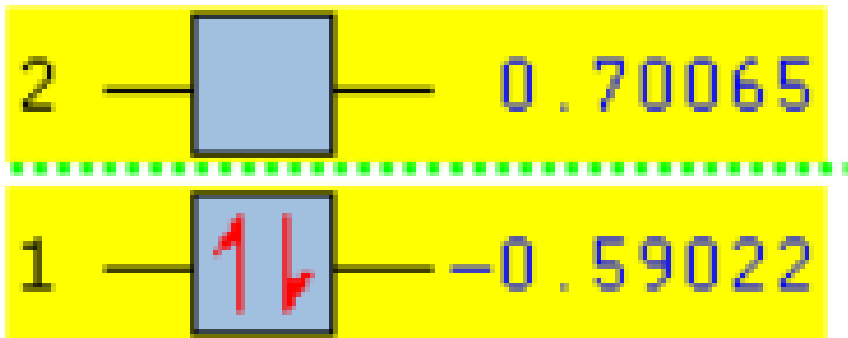
水素分子



s 軌道とs 軌道の重なりあい



等値面の値は0.02



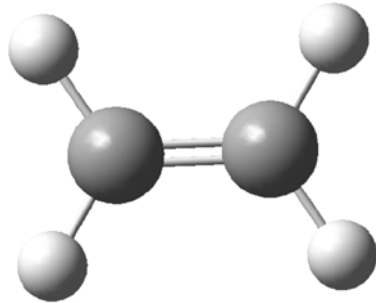
s軌道とp軌道は重なり積分が0なので相互作用はしない

s軌道とs軌道の重なりあい

エチレン分子

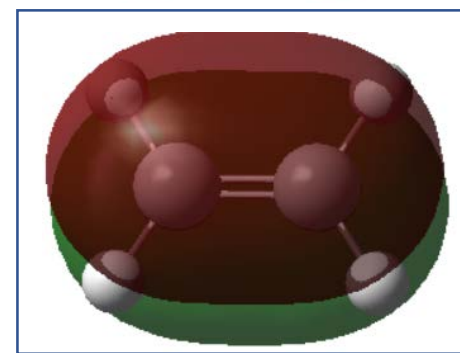
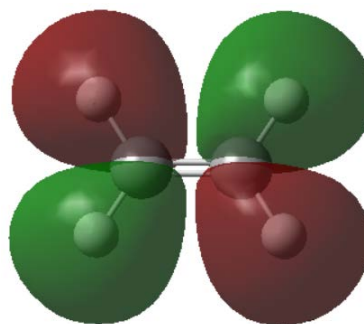
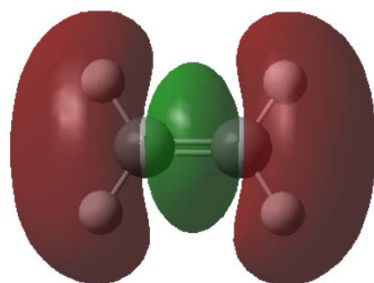
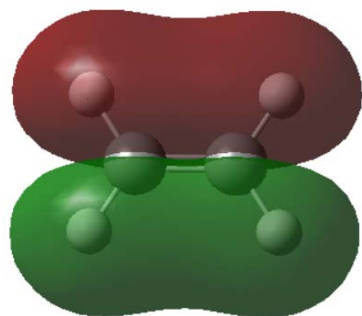
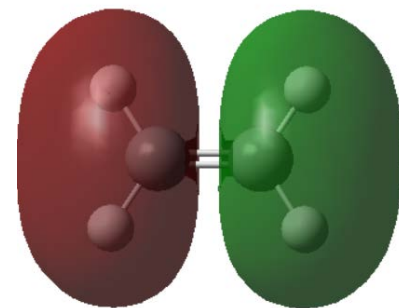
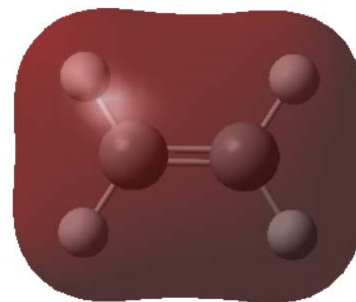
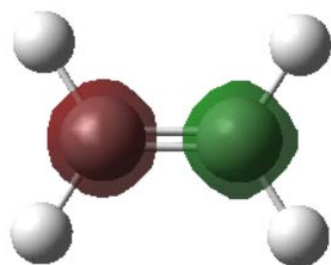
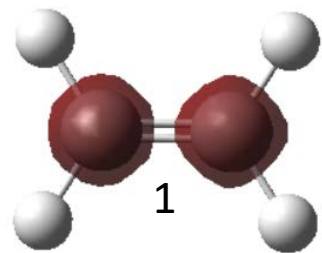
π 電子近似

エチレン分子



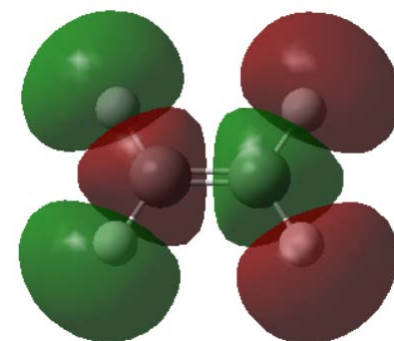
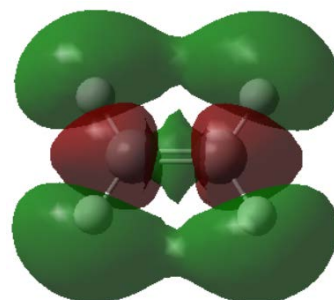
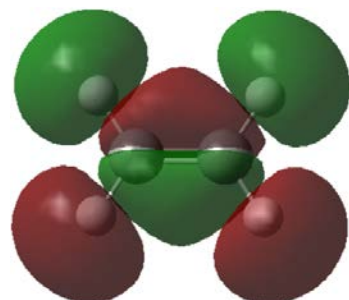
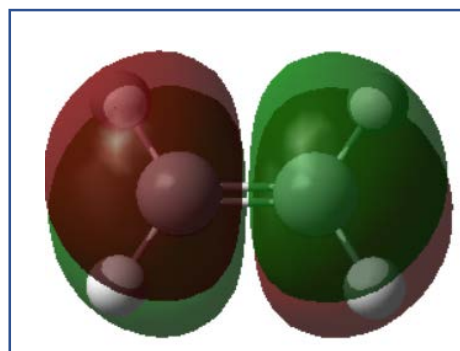
炭素原子は、s軌道とp軌道があり
水素原子は、s軌道しかない

炭素原子は、平面外のp軌道は
炭素原子の平面外のp軌道どおししか相互作用しない



5 電子は9まで、分布している。占有軌道という

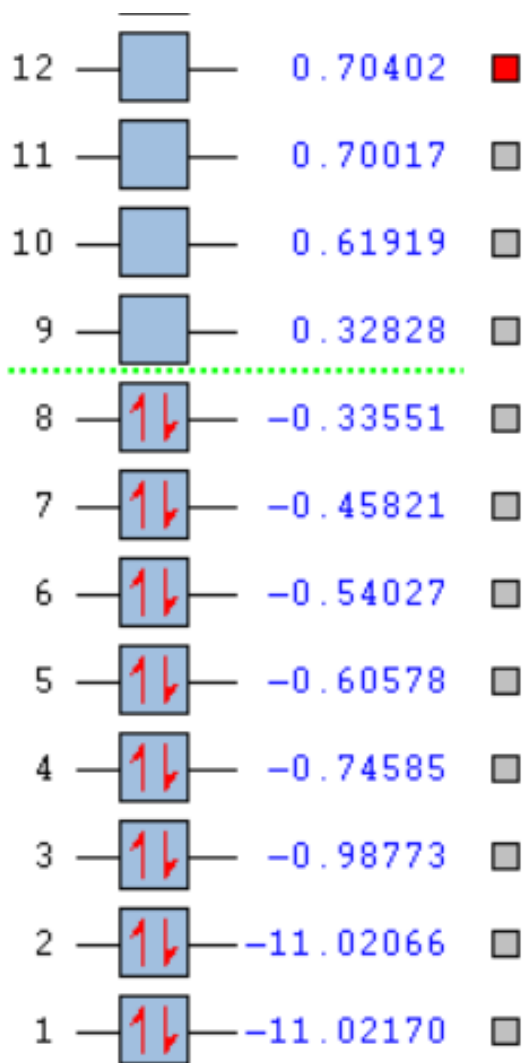
8



9 9からの分子軌道は非占有軌道という。

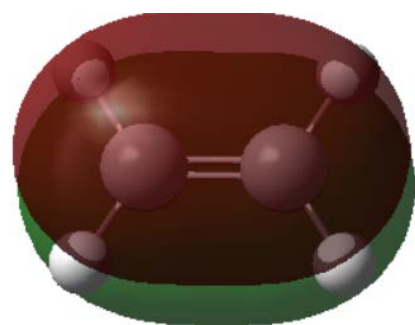
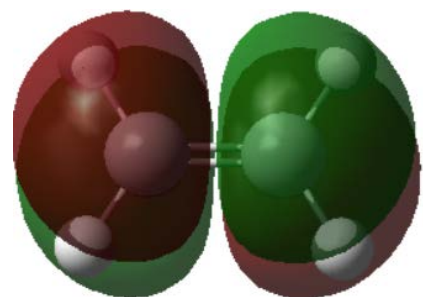
等値面の値は0.02

エネルギーと電子の分布



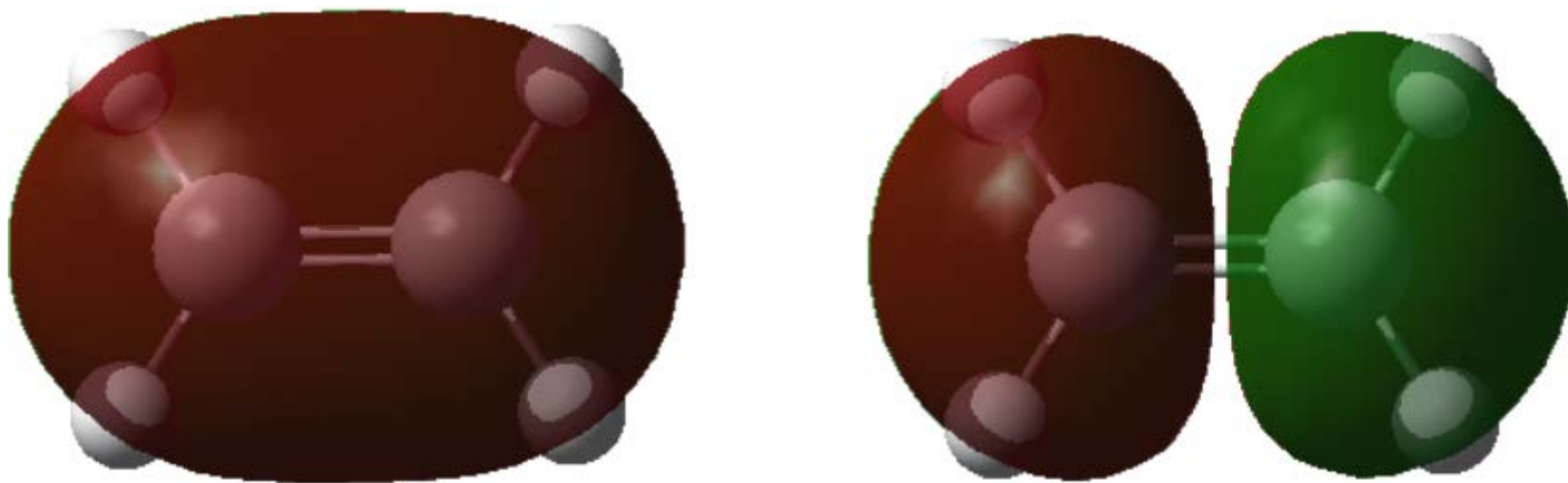
LUMO
Lowest Unoccupied Molecular Orbital
最低非占有分子軌道

HOMO
Highest Occupied Molecular Orbital
最高占有分子軌道



面外のp軌道間の重なりは小さいので
エネルギーは高く、HOMOになりやすい

HOMO, LUMOは、電子を出しやすく受け取りやすい分布。
 π 軌道だけを取り出して真上から見ると、水素の結合と類似している。せ



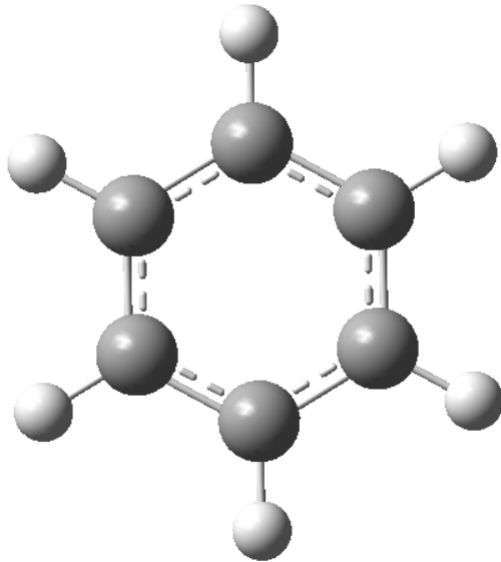
π 軌道だけに注目して議論できそう。

π 電子近似という。

ベンゼン分子

π 電子近似

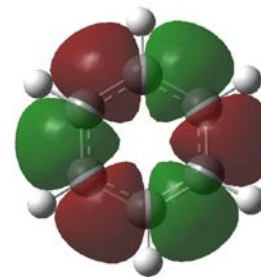
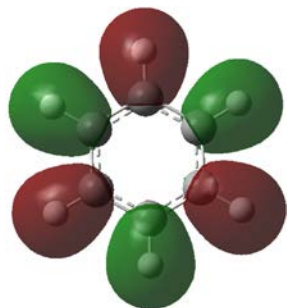
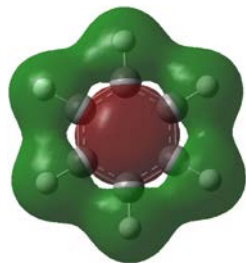
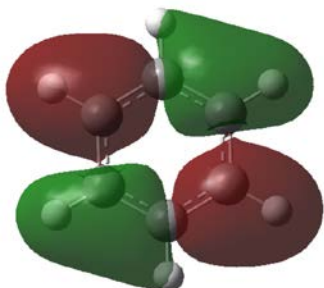
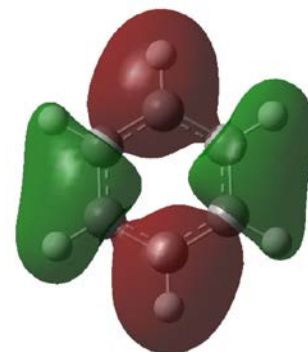
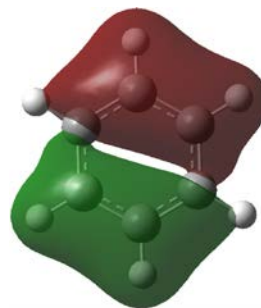
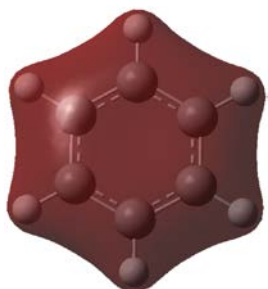
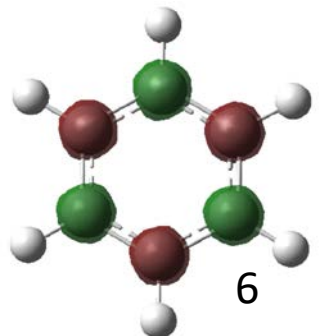
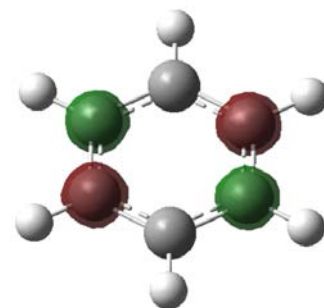
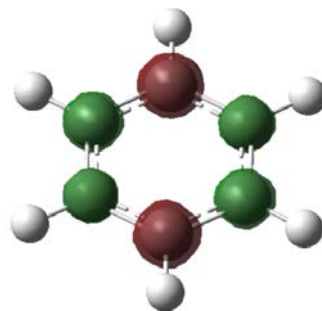
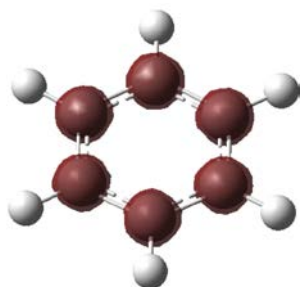
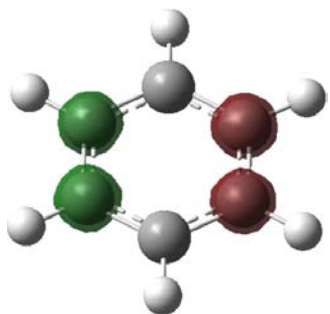
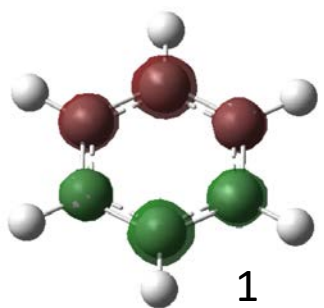
ベンゼン分子



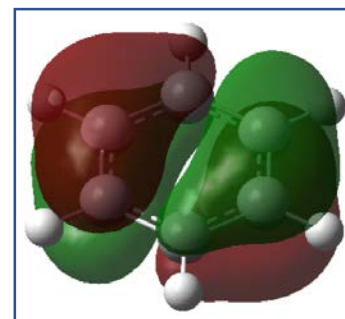
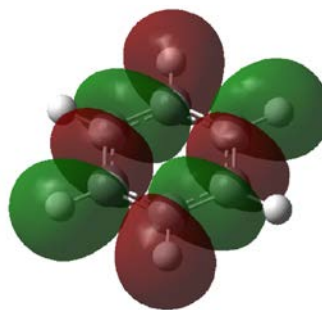
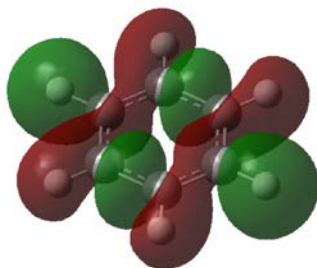
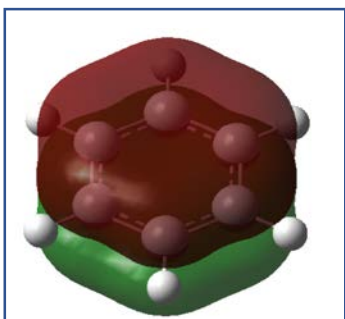
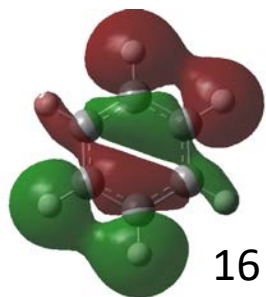
炭素原子は、s 軌道と p 軌道があり
水素原子は、s 軌道しかない

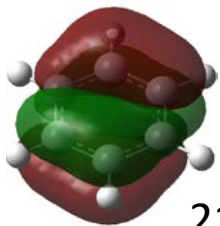
炭素原子は、平面外の p 軌道は
炭素原子の平面外の p 軌道どおししか相互作用しない

実際の分子軌道を表示すると



11

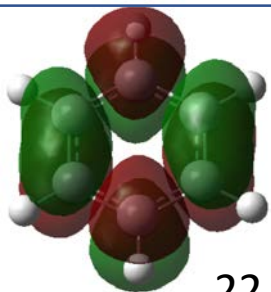




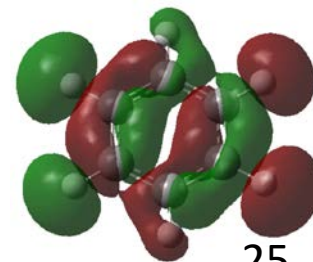
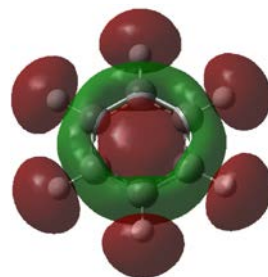
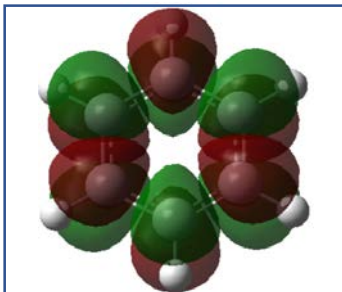
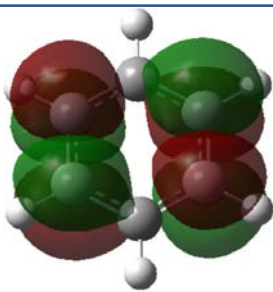
21

電子は 21 まで、分布している。占有軌道という

22 からの分子軌道は非占有軌道という。

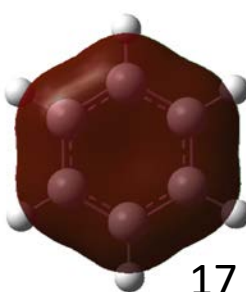


22

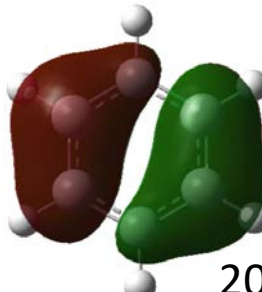


25

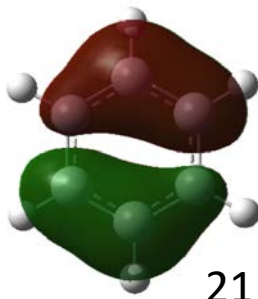
π 軌道のみを真上から見ると



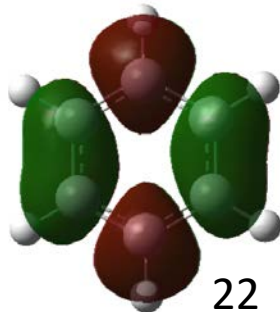
17



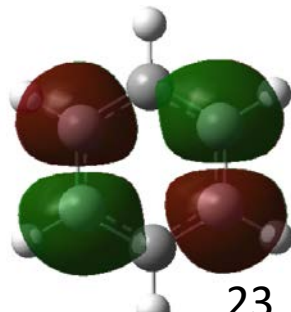
20



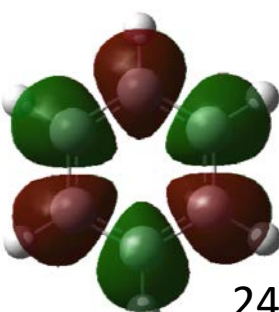
21



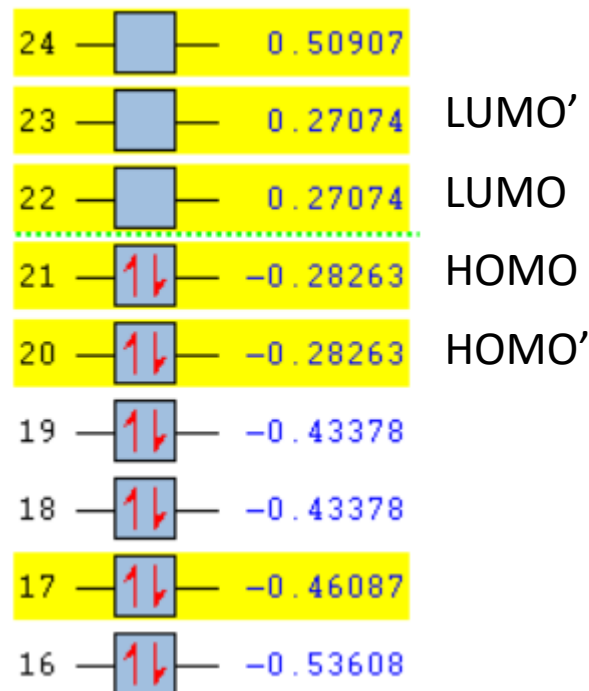
22

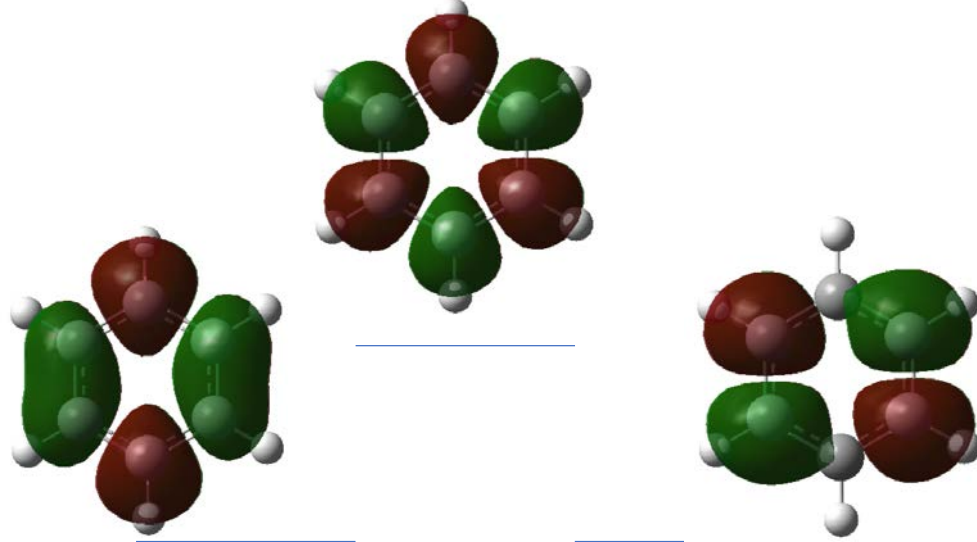


23

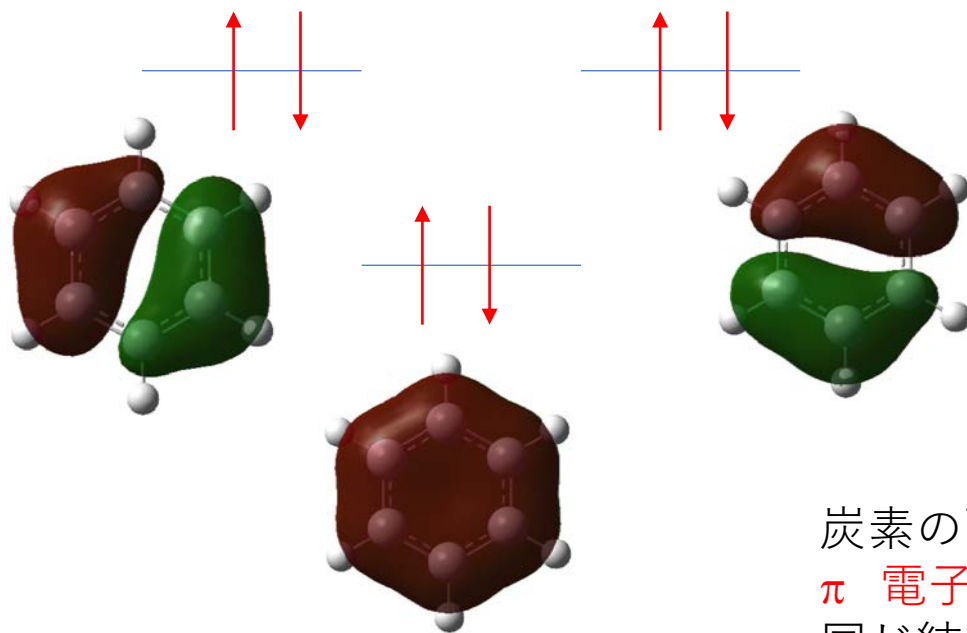


24





LUMO
 Lowest Unoccupied Molecular Orbital
 最低非占有分子軌道



HOMO
 Highest Occupied Molecular Orbital
 最高占有分子軌道

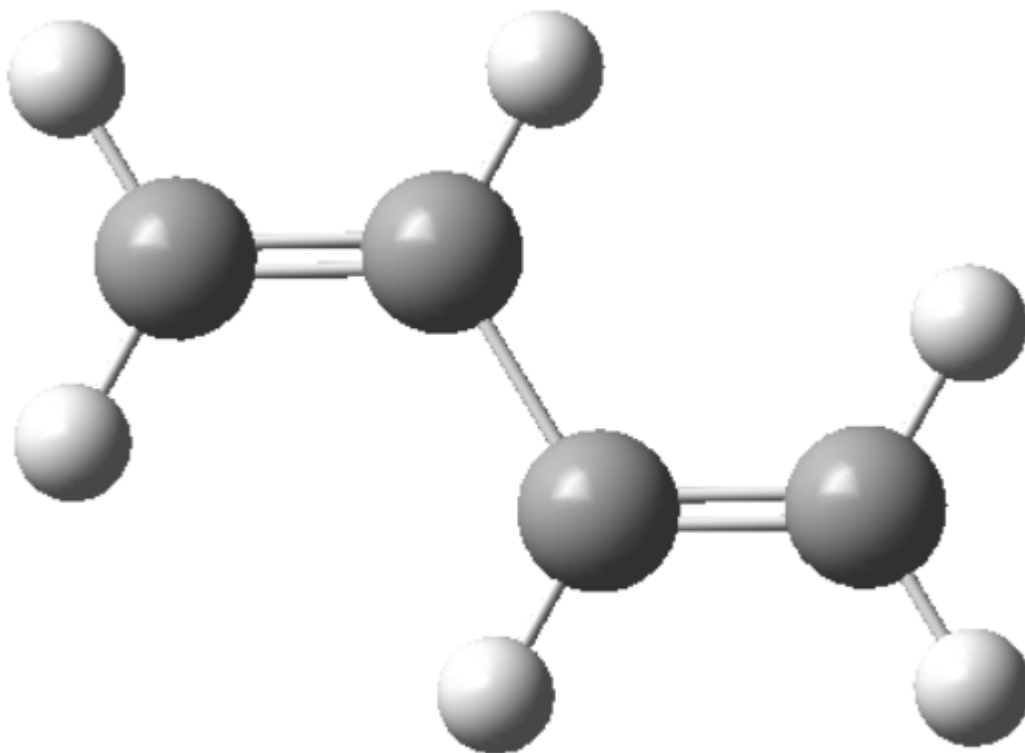
炭素の面外のp軌道だけを用いる
 π 電子近似のヒュッケル分子軌道法でも、
 同じ結果が得られる。









1,3-ブタジエン分子

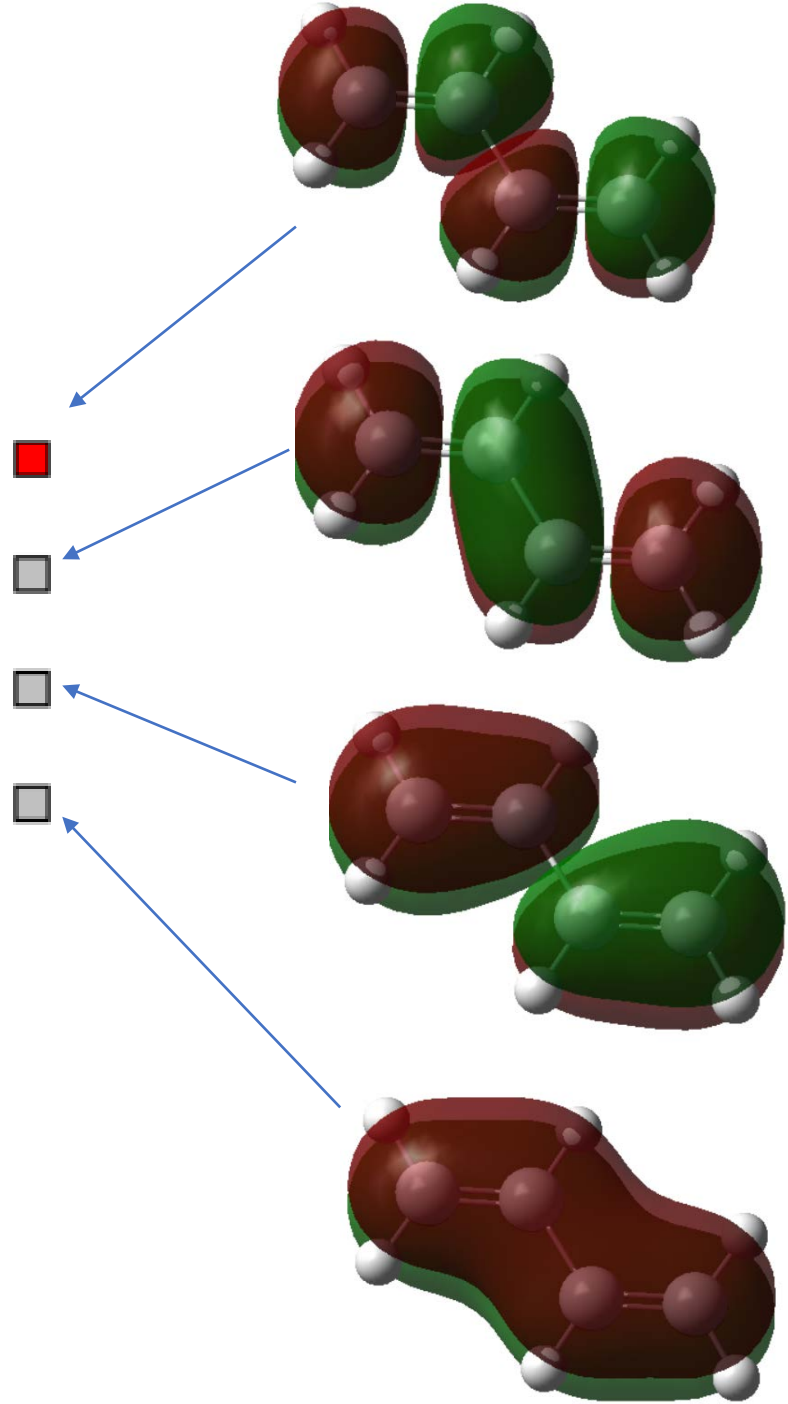
π 電子近似

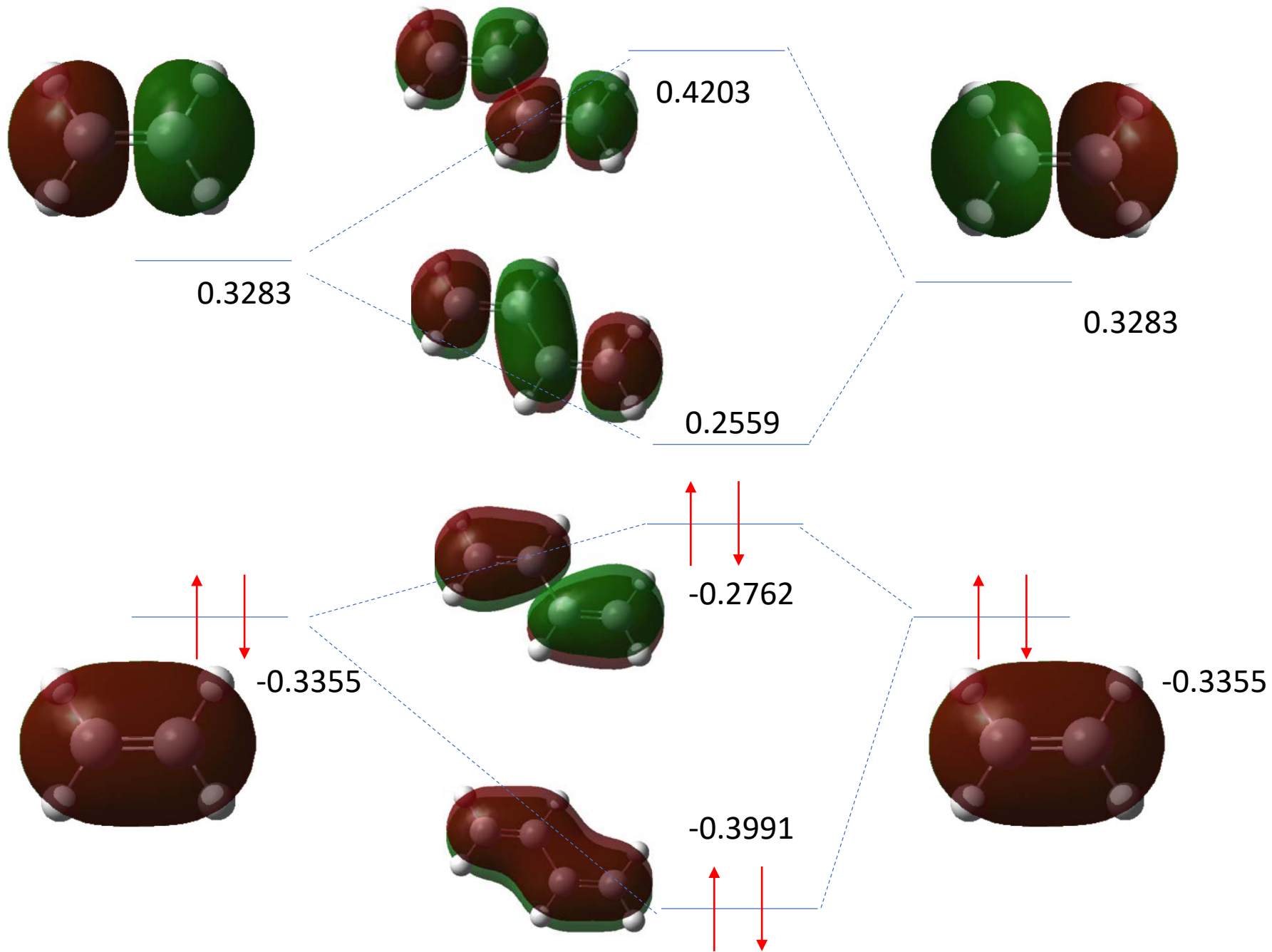
結合は同符号で重なって、結合性軌道
逆符号で重なって、反結合性軌道をつくる

1,3-ブタジエン分子



| | | | |
|----|---|----------|---|
| 17 |  | 0.42029 |  |
| 16 |  | 0.25594 |  |
| 15 |  | -0.27615 |  |
| 14 |  | -0.39906 |  |

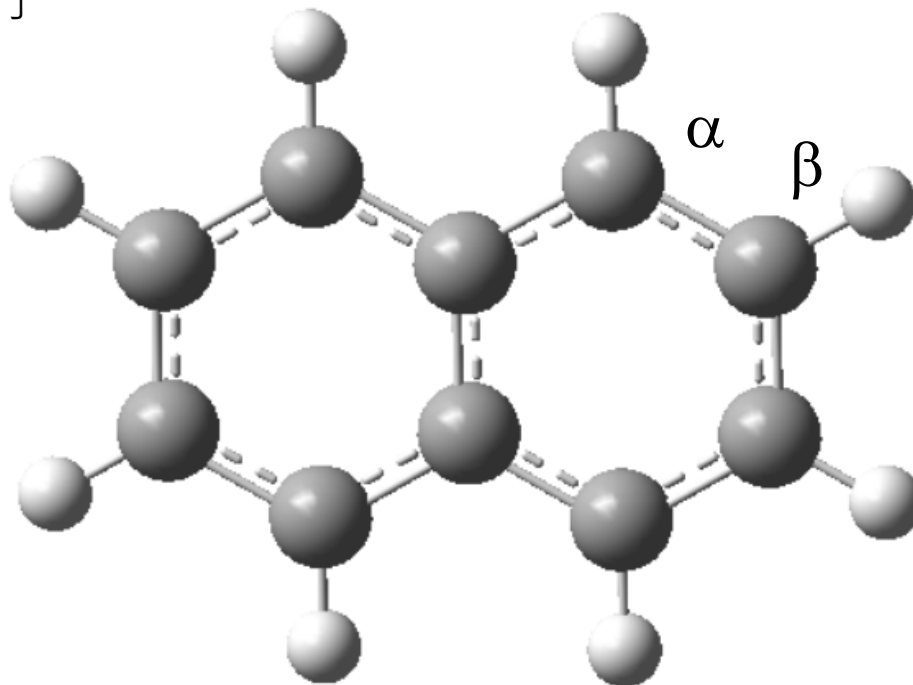




ナフタレン分子

フロンティア軌道理論
福井謙一(ノーベル化学賞)

ナフタレン分子



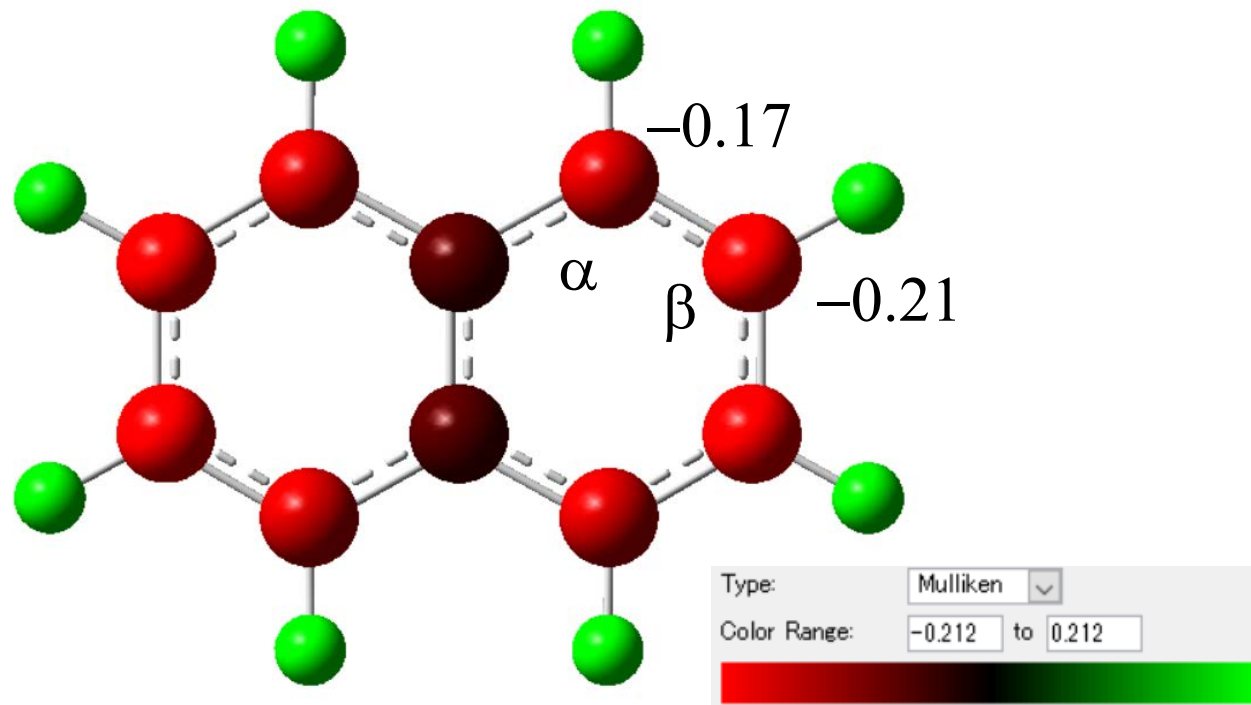
どのように、説明することができるか？

事実： ナフタレンの反応において、求電子試薬も求核試薬も β 位に比べて α 位で置換反応しやすいです。

求電子試薬 → 電子を受け取るように結合する分子

求核試薬 → 電子を与えるように結合する分子

ナフタレン分子の電荷分布



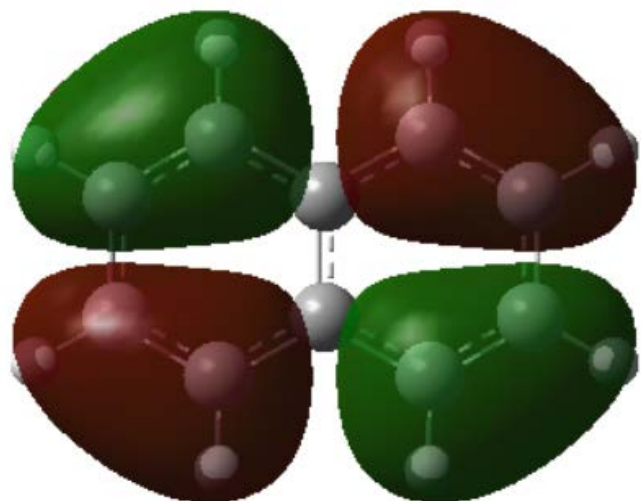
求電子試薬 → 電子が多い β 原子と反応しやすいと考えられる

求核試薬 → 電子が少ない α 原子と反応しやすいと考えられる

後者についての説明しかできない

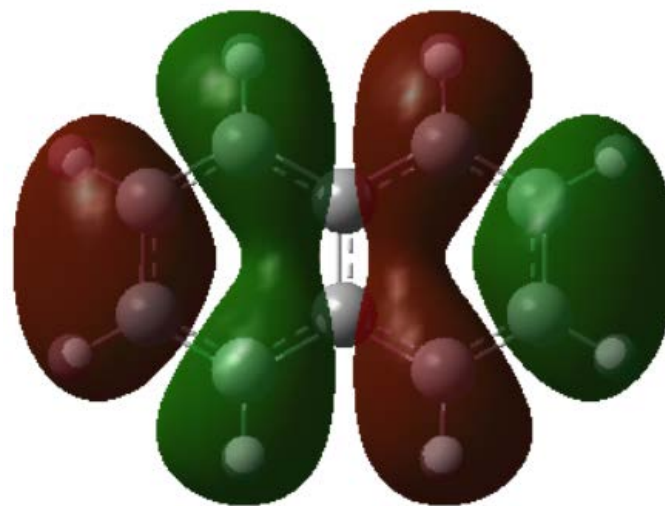
電子の波動性(分子軌道)を考えて、解釈してみよう

等値面の値は0.01



HOMO

もっとも不安定な電子の分布

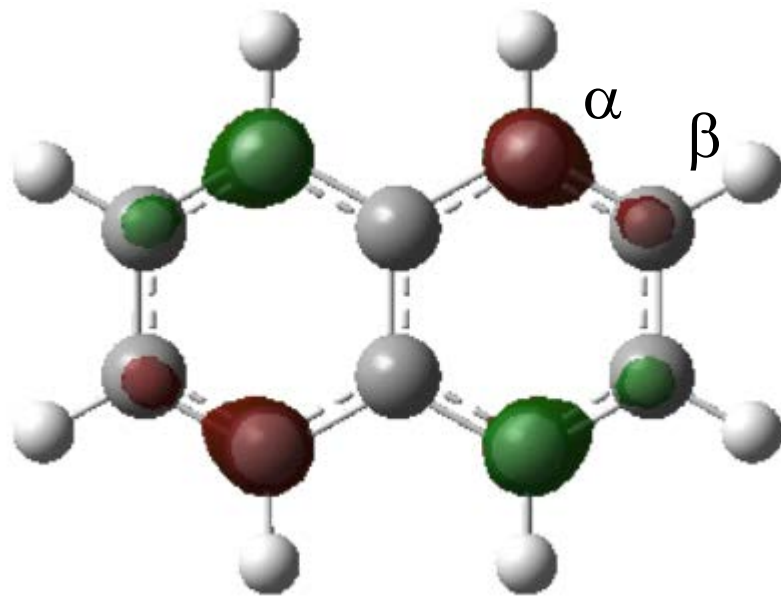


LUMO

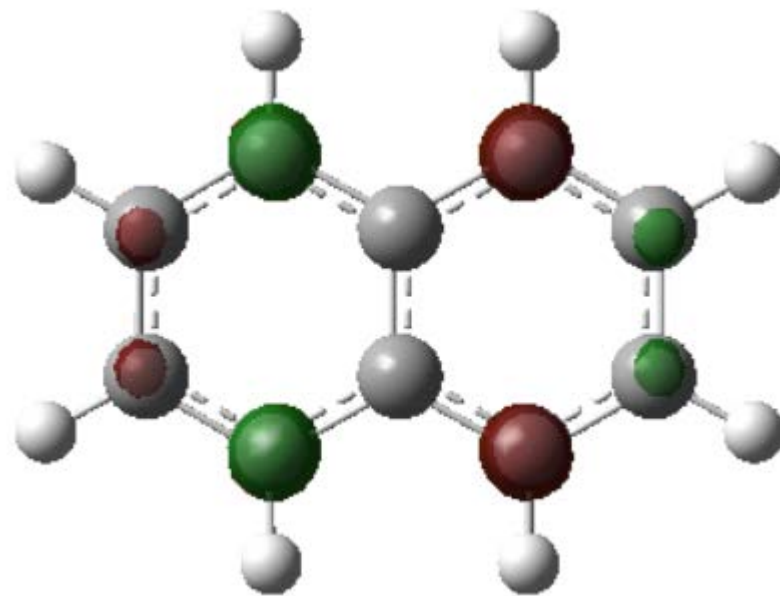
電子が入っていないが、もし
入った時には最も安定になる分布

どこに電子が多いかわかりにくいから、等値面の値を大きいところに設定してみる

等値面の値は0.08



HOMO



LUMO

HOMOもLUMOも α 原子のところが大きい

求電子試薬 → 電子が多い α 原子と反応しやすいと考えられる

求核試薬 → 電子が入ったら α 原子に分布しやすいことを示しているから α 原子と反応すると考えられる

両者について説明できた